

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-212757

⑩ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和60年(1985)10月25日
G 03 C 1/71		7267-2H	
C 08 F 30/08		8319-4J	
G 03 C 1/00		7267-2H	
		7267-2H	
G 03 F 7/10		7124-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④発明の名称 レジスト材料

②特 願 昭59-67487

②出 願 昭59(1984)4月6日

②発 明 者 田 中 啓 順 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電  
話公社茨城電気通信研究所内

②発 明 者 森 田 雅 夫 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信  
話公社茨城電気通信研究所内

⑦出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑦代理人 弁理士 中本 宏 外1名

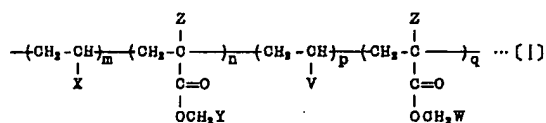
明 細 明 書

## 1. 発明の名称

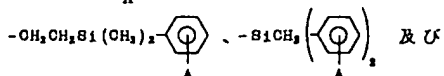
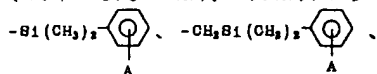
## レジスト材料

## 2 特許請求の範囲

1. 下記一般式1:



(式中 X 及び Y は同一又は異なり、式



$$-\text{CH}_2\text{CZ} \quad \text{及び} \quad -\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
よりなる群から選択した1種の基を示す)で表される基よりなる群から選択した1種の基、Zは-H又は-CH<sub>3</sub>、V及びWは同一又は異なり、式

$-B_1(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2B_1(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2B_1(CH_2)_3-$ 、 $-B_1CH_3$ 、及び  
 $-B_1$ で表される基よりなる群から選択した１種の基、 $m$ 及び $n$ は０又は正の整数を示すが両者が同時に０となることなく、そして $p$ 及び $q$ は０又は正の整数を示す）で表されることを特徴とするレジスト材料。

### 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子線、軟 X 線等の高エネルギー線用レジスト材料に関する。

〔從來技術〕

LSIの製造に用いられるレジストについて、  
高精細で高アスペクト比のパターンを形成する  
ために、レジストを2層構造とする2層レジス  
ト法が提案されている。

すなわち、有機高分子材料層の上に薄いレジスト層を置き、レジストパターンを形成後、それをマスクとし、酸素ガスプラズマにより有機高分子材料をエッチングする。このレジストに

は酸素プラズマ耐性に優れていると同時に高感度、高解像性が要求され、酸素プラズマ耐性に優れたシリコン含有ポリマーに高感応性基を導入したレジスト材料が有望視されている。

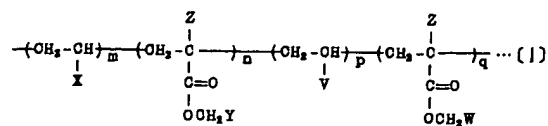
しかし、現在知られているシリコン系レジストではガラス転移温度 ( $T_g$ ) が室温より低く、分子量の低いポリマーはゴム状のため、非常に扱い難く、高エネルギー線に対しても感度が悪くなる。感度を向上させるため、高分子量化した場合、分子量の分散度が大きくなり解像性が悪くなるという欠点があつた。

#### 〔発明の目的〕

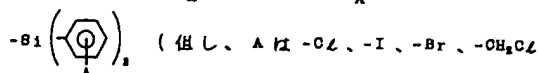
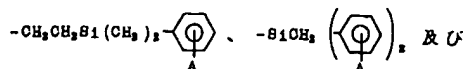
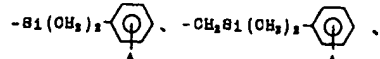
本発明の目的は、高エネルギー線に高感度でしかも解像性の良い、2層レジスト用のレジスト材料を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明を概説すれば、本発明はレジスト材料に関する発明であつて、下記一般式 I :



(式中 X 及び Y は同一又は異なり、式



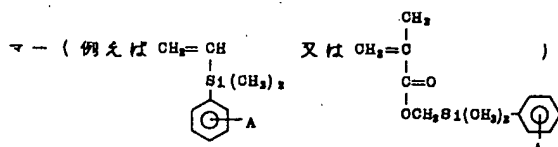
及び  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$  よりなる群から選択した 1 種の基を示す) で表される基よりなる群から選択した 1 種の基、Z は -H 又は -OH、V 及び W は同一又は異なり、式  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_2-\left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2-$  及び  $-\text{Si}-\left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2-$  で表される基よりなる群から選択した 1 種の基、m 及び n は 0 又は正の整数を示すが両者が同時に 0 となることはなく、そして p 及び q は 0 又は正の整数

を示す) で表されることを特徴とする。

本発明のレジスト材料は側鎖にフェニル基を含有するためガラス転移温度が高く高解像性が期待できる。また側鎖のフェニル基に高エネルギー線に対し高い反応性を示す感応性基を有することを特徴とするレジスト材料である。

本発明の最も重要な点は酸素プラズマ耐性に優れたシリル基含有ポリマーに感応性基を導入することにより、高感度、高解像性の高エネルギー線用レジスト材料になることを見出した点にある。

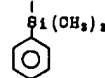
感応性基の導入方法は感応性基を有するモノ



A : 感応性基

を重合させる、あるいはシリル基含有ポリマーに直接導入する方法がある。前者の方が導入率が高くてできる利点があるが、高分子量化できな

い場合がある。シリル基含有ポリマーはビニルモノマー (例えば  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ) あるいはアク



の単独重合体あるいは共重合体からなる。後者のアクリル系モノマーの添加は  $T_g$  の低下、Si 含有率の低下を招く欠点があるが、重合体の可とう性を改善しフィルム形成能を改善する利点を有する。

特に高解像度のパターンを、形成したい場合には単分散高重合体を得るため、ブチルリチウム等の触媒でアニオンリビング重合させる方法が好ましい。

以下に本発明におけるレジスト材料又はその原料の製造例を示す。

#### 製造例 1

フェニルジメチルビニルシラン10g、(フェニルジメチル)シリルメチルメタクリレート5gをトルエン100mlに溶解させ、十分脱気脱水後ブチルリチウムの10%トルエン溶液を5ml滴下して-60℃で24時間リビング重合させた。反応液をメタノール中に注ぎ込み白色固体の共重合体を得た。これをメチルエチルケトン-メタノールで再沈を繰返し、精製したのち、真空乾燥した。グルパーミエーションクロマトグラフィーから計算した重量平均分子量 $\overline{M}_w = 7.5 \times 10^4$ 、分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.2$ であった。

## 製造例2

(フェニルジメチル)シリルメチルメタクリレート15gを製造例1と同様に単独でリビング重合し、 $\overline{M}_w = 9.5 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1$ の重合体を得た。

## 製造例3

フェニルジメチルビニルシラン15gを製造例1と同様に単独でリビング重合させ、 $\overline{M}_w =$

$8.5 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1$ の重合体を得た。

## 製造例4

製造例1、2、3で得た共重合体あるいは重合体20gをクロロメチルメチルエーテル500mlに溶かし塩化第二スズ20mlを触媒として、-5℃で10時間反応させた。反応液をメタノール中に注ぎ込み白色固体のクロロメチル化されたレジスト材料を得た。

赤外線吸収スペクトルにおいて $800\text{ cm}^{-1}$ にシ置換フェニルに帰属される吸収が、また $2200\text{ cm}^{-1}$ にクロロメチル基のメチレン基に帰属される吸収がみられ、クロロメチル化されたことが確認できた。

## 製造例5

製造例1、2、3で得られたポリマー6gを20mlのクロロホルムに溶解させ、塩化第二鉄0.04g、ヨウ素0.01gを入れ9.9gの塩素ガスを24時間吹込む。反応後メタノール中に注ぎ白色の塩素化されたレジスト材料を得た。

## 製造例6

製造例4で得られたクロロメチル化されたレジスト材料30gを150mlのピリジンに溶解させ、10℃にて0.25モルのメタクリル酸を3時間で滴下させ、3時間放置した。反応後メタノール中に注ぎ、沈殿となつたメタクリロイルオキシメチル化されたレジスト材料を得た。  
〔実施例〕

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

## 実施例1

製造例4で得られたレジスト材料をメチルイソブチルケトンに溶解し、シリコンウエハに約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、100℃で20分間窒素気流中ブリベークした。ブリベーク後、加速電圧20kVの電子線照射を行った。照射パターンは感度曲線を求めるパターンを用いた。照射後ウエハをメチルエチルケトン：イソプロピルアルコール=4：1の混合溶媒で現像し、イソプロピルアルコールでリンスした。感度の目安となる初期膜厚の50%が残る電子線照射

量( $D_{50}$ )と解像性の目安となる $r$ 値を表1にまとめて示す。

表 1

クロロメチル化 ポリマー	製造例1	製造例2	製造例3
感度 $D_{50}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	3	1	1.5
$r$ 値	2.5	2.0	2.3

## 実施例2

製造例5で得られたレジスト材料のレジスト特性を実施例1と同様に求めて求めた。その結果を表2に示す。

表 2

クロロメチル化 ポリマー	製造例1	製造例2	製造例3
$D_{50}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	10	5	6
$r$ 値	3	2.3	2.6

## 実施例3

製造例6で得られたレジスト材料のレジスト特性を実施例1と同様に求めて求めた。その結果を表3に示す。

表 3

メタクリロイル オキシメチル化 ポリマー	製造例 1	製造例 2	製造例 2
$D_{50}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	1	0.2	0.5
r 値	2.1	1.8	2.0

実施例 4、5、6

製造例 4 で得られたレジスト材料について実施例 1 の方法において電子線照射の代りに X 線 (実施例 4)、遠紫外線 (実施例 5)、イオンビーム (実施例 6) を用いて照射した。この時、初期膜厚の 50 % が残る各高エネルギー線照射量を表 4 に示す。

表 4

実施例	線 源	クロロメチル化 ポリマー	製造例 1	製造例 2	製造例 3
4	X 線 CuL 線 15.5 Å ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )		180	100	150
5	遠紫外線 1kW Xe-Hgランプ ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )		92	52	75
6	イオンビーム Ga 34kV ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )		20	1.0	1.5

実施例 7

製造例 6 で得られたレジスト材料について、

工に大きな効果がある。

実施例 1 の方法において電子線照射の代りに超高圧水銀灯により紫外線を照射した。初期膜厚の 100 % が露光する最小照射量を表 5 に示す。

表 5

メタクリロイルオキシメチル 化ポリマー	製造例 1	製造例 2	製造例 3
最小照射量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	50	10	25

(発明の効果)

以上説明したように、本発明で得られたシリル基含有ポリマーは、従来のシリコン樹脂に比べ高いガラス転移温度を有し、更に高エネルギー線感応性基として高い反応性と高解像性を阻害する連鎖反応性の少ないフェニル基に結合した高エネルギー線感応性基を有するため、高エネルギー線に対して高い反応性と高い解像性を有している。また、ポリマーはリビング重合により得られるので、非常に分子量分布の小さいすなわち解像性の高いレジスト材料が得られる。このような高感度・高解像性の 2 層レジスト用レジスト材料は VLSI 等のサブミクロン加

特許出願人 日本電信電話公社  
代理人 中 本 宏  
同 井 上 昭